

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-160038

(43)Date of publication of application : 23.06.1995

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
B01J 13/02
B01J 13/16
G03G 9/09
G03G 9/087

(21)Application number : 05-340246

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 08.12.1993

(72)Inventor : AGATA TAKESHI
IMAI TAKASHI

(54) TONER FOR ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPMENT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide toner and its manufacture by which good electrification property is given and an image of high quality can be obtained.

CONSTITUTION: It is featured that the toner for electrostatic charge development is constituted of core material containing binding resin for fixing and a coloring agent, and outer shell coating the core material, the outer shell is formed by interfacial polymerization of first reaction component in oily medium and second reaction component in water medium, and the coloring agent in the core material is metallic lake pigment surface-treated by a coupling agent containing amino group or polyamin compound. This toner for electrostatic charge development is manufactured by a process surface-treating the metallic lake pigment contained in the oily medium with a coupling agent containing amino group or polyamin compound, a process adding binding resin for fixing and the first reaction component necessary for interfacial polymerization into the oily medium, and a process dispersing the obtained oily mixed liquid into the water medium containing the second reaction component necessary for interfacial polymerization and performing the interfacial polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.01.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-160038

(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08	3 1 1			
B 0 1 J 13/02				
13/16				
		9342-4G	B 0 1 J 13/ 02	L
		9342-4G		D
		審査請求 未請求 請求項の数 3	F D (全 5 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-340246

(22) 出願日 平成5年(1993)12月8日

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 発明者 阿形 岳

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 今井 孝史

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡部 剛

(54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナーおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 良好な帯電性を付与し、高品位な画像を得ることのできるトナーおよびその製造方法を提供する。

【構成】 静電荷現像用トナーは、定着用結着樹脂および着色剤を含有する芯材と、該芯材を被膜する外殻とからなり、外殻が油性媒体中の第1の反応成分と水性媒体中の第2の反応成分との界面重合により形成されたものであり、該芯材中の着色剤がアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物により表面処理された金属レーキ顔料であることを特徴とする。この静電荷現像用トナーは、金属レーキ顔料を含む油性媒体中で該顔料をアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物により表面処理する工程、該油性媒体中に定着用結着樹脂および界面重合を行うために必要な第1の反応成分を添加する工程、および得られた油性混合液を界面重合を行うために必要な第2の反応成分を含む水性媒体中に分散させ、界面重合を行う工程によって製造される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 定着用結着樹脂および着色剤を含有する芯材と、該芯材を被膜する外殻とからなり、外殻が油性媒体中の第1の反応成分と水性媒体中の第2の反応成分との界面重合により形成されたものであり、該芯材中の着色剤がアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物により表面処理された金属レーキ顔料であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】 アミノ基含有カップリング剤がアミノシラン系カップリング剤、アミノチタネート系カップリング剤およびアミノアルミニウム系カップリング剤から選ばれる請求項1に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項3】 金属レーキ顔料を含む油性媒体中で該顔料をアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物により表面処理する工程、該油性媒体中に定着用結着樹脂および界面重合を行うために必要な第1の反応成分を添加する工程、および得られた油性混合液を界面重合を行うために必要な第2の反応成分を含む水性媒体中に分散させ、界面重合を行う工程を有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等において、静電潜像を現像するために使用する静電荷現像用トナーおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 湿式法により調製されるトナー粒子は、通常、油性相に顔料および結着樹脂を分散あるいは溶解した後に、水性相に添加、混合し、微粒子を得る方法により得られるものである。しかしながら、この方法においては、顔料の油性相への分散が悪かったり、また顔料と有機溶媒あるいは結着樹脂との親和性が劣ったりするため、顔料分散性の劣った着色トナー粒子が形成されたり、あるいは顔料が着色トナーの微粒子外に出てしまう等の問題が生じていた。これらの問題を解決するための方法として、顔料粒子の表面を処理することにより分散性を改善する方法が知られている。例えば、特開昭53-17737号および同58-7648号公報には、顔料を有機溶媒中でシランカップリング剤、あるいはチタネートカップリング剤で処理し、その後、乾燥加熱することにより、シランカップリング剤あるいはチタネートカップリング剤を顔料表面に化学結合させることが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら従来知られている顔料の表面処理法は、有機溶媒中で処理された顔料を一旦有機溶媒から取り出して処理を行う必要があるため、顔料粒子の2次凝集が強くなり、分散不良箇所が発生する場合があった。さらに、この方法を用いても金属レーキ顔料の場合には、顔料粒子の着色トナー微

2

粒子外への飛び出しを抑制することは困難であり、得られた着色トナー微粒子は顔料が均一に分散されていないため、帯電性、保存性等の粉体特性が悪化したものになった。本発明は、上記のような実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、金属レーキ顔料を用いて湿式製造法によって調製される静電荷現像用トナーについて、顔料粒子の着色トナー微粒子外への飛び出しを抑制することにより、良好な帯電性を付与し、高品位な画像を得ることのできるトナーを提供することにある、他の目的は、その製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、金属レーキ顔料を用いてトナーを湿式製造法によって製造するに際して、アミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物の存在下に、油性媒体中で金属レーキ顔料の表面処理を行った後、界面重合により外殻を形成させることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明の静電荷現像用トナーは、定着用結着樹脂および着色剤を含有する芯材と、該芯材を被膜する外殻とからなり、外殻が油性媒体中の第1の反応成分と水性媒体中の第2の反応成分との界面重合により形成されたものであり、該芯材中の着色剤がアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物により表面処理された金属レーキ顔料であることを特徴とする。また、本発明の静電荷現像用トナーの製造方法は、金属レーキ顔料を含む油性媒体中で該顔料をアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物により表面処理する工程、この油性媒体中に定着用結着樹脂および界面重合を行うために必要な第1の反応成分を添加する工程、および得られた油性混合液を界面重合を行うために必要な第2の反応成分を含む水性媒体中に分散させ、界面重合を行う工程を有することを特徴とする。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の静電荷現像用トナーにおいて、芯材は、定着成分として定着用結着樹脂、および着色剤としてアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物により表面処理された金属レーキ顔料を含有する。定着成分としては公知の定着用結着樹脂が用いられるが、有機溶媒に可溶性のものが好ましく使用できる。例えば、ポリエステル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリウレタ、メラミン樹脂等のアミノ樹脂、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとアクリル酸またはメタクリル酸等との共重合体、スチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、クマロン-インデン共重合体、ゴム類等をあげることができる。これらの樹脂の中でも、定着性および発色性の点で特にポリエステル樹脂が好ましい。

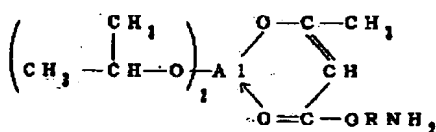
3

【0007】また、着色剤として使用される金属レーキ顔料は、油性媒体中でアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物により表面処理することができるものであって、例えば以下のものを用いることができる。ピグメントイエロー61/61:1、ピグメントイエロー100、ピグメントイエロー169、ピグメントオレンジ17、ピグメントオレンジ46、ピグメントレッド48.1、ピグメントレッド57.1、ピグメントレッド60、ピグメントレッド58:1、ピグメントレッド48.2、ピグメントブルー2、ピグメントバイオレット1等の公知のレーキ顔料等が使用できる。これらのレーキ顔料の使用量は、定着成分に対して0.1~20重量%、より好ましくは0.5~10重量%の範囲である。

【0008】上記金属レーキ顔料を油性媒体中で表面処理するためのアミノ基含有カップリング剤としては、アミノシラン系カップリング剤、アミノチタネート系カップリング剤、アミノアルミニウム系カップリング剤が好ましく使用できる。アミノシランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(ジエチレントリアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アミノ-ビス-(トリメチルシラン)等があげられる。また、アミノチタネート系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリ(N-アミノエチルアミノエチル)チタネート、イソプロピルトリ(p-アミノフェニル)チタネート、ジアミノステアロイルエチレンチタネート等があげられる。さらにアミノアルミニウム系カップリング剤としては、代表的なものとして

【0009】

【化1】



(式中、Rは炭素数1~4のアルキレン基を表す。)

【0010】また、ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、p-キシリレンジアミン、p-フェニレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1,12-ジアミノドデカン、スベルミン、ピラジン、ピベラジン等をあげることができ、これら以外にも公知の化合物であればいかなるものでも使用することができる。

【0011】これらのアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物の使用量は、金属レーキ顔料に対して0.01~10重量部が望ましく、より好ましくは0.1~5重量部の範囲である。

4

【0012】一方、静電荷現像用トナーの外殻は、油性媒体中の第1の反応成分と水性媒体中の第2の反応成分との界面重合により形成されるものであって、ポリウレア、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド等から選ばれる少なくとも1種の樹脂から構成されるのが好ましい。具体的には、外殻を界面重合により形成させるためには、第1の反応成分として、多価イソシアネート、多価酸クロリド化合物を使用し、第2の反応成分として、ヒドロキシ化合物およびその金属塩、ポリアミンを使用すればよい。

【0013】第1の反応成分である多価イソシアネート化合物としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシリルトリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のトリメチロールプロパン付加物等があげられる。また、多価酸クロリド化合物としては、アジピン酸ジクロリド、フタル酸ジクロリド、トリメット酸クロリド等をあげることができるが、公知の多価酸クロリド化合物であれば、如何なるものでも使用することができる。第1の反応成分の使用量は、定着成分に対して0.01~10重量%、好ましくは0.05~5重量%である。

【0014】さらに、第2の反応成分として使用される多価ヒドロキシ化合物およびその金属塩としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ハイドロキノン、ビスフェノールAおよびこれらのナトリウム、カルシウム、リチウム塩等をあげることができる。同じく第2の反応成分として使用されるポリアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ピベラジン等があげられ、また水を使用することもできる。第2の反応成分は、上記例示した以外にも、公知の化合物であれば如何なるものでも使用でき、単一もしくは混合して用いてもよい。これら第2の反応成分の使用量は、第1の反応成分に対して等モル~3倍モルの割合で使用することが好ましい。

【0015】また、油性媒体としては、アミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物を溶解するものであれば如何なるものでも使用できるが、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロリド等が使用できる。

【0016】次に、本発明の静電荷現像用トナーの製造方法について記述する。本発明の静電荷現像用トナーを製造するためには、まず、第1の工程として、金属レーキ顔料およびアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物を有機溶媒中に添加し、金属レーキ顔料の表面処理を行う。有機溶媒としては、定着成分である定着用結着樹脂を溶解するものが好ましく使用され、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロリド等があげられる。金属レーキ顔料の表面処理は、上記成分よりなる混合物を室温で攪拌すればよい。この場合、少量の定着用結着樹脂を含有させるのが好ましい。次いで、第

5

2工程として、上記のようにして得られた顔料分散油性媒体中に、定着成分である定着用結着樹脂および外殻形成用の第1の反応成分を添加し、油性混合液を調製する。さらに、第3工程として、得られた油性混合液を、外殻形成用の第2の反応成分を含有する水性媒体中に添加し、攪拌等の機械的手段により乳化分散させ、水性媒体中に油性混合液が乳化分散した水中油型エマルジョンを形成する。上記油性混合液を乳化させる際には、予め保護コロイドを水性媒体に含有させてもよい。保護コロイドとしては、水溶性高分子が使用でき、アニオン性高分子、カチオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することもできるが、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

【0017】また、水性媒体中には界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を生じないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキル硫酸ナトリウム（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム）、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（例えば、ノニルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリオキシアルキレングリコールモノエーテル（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等をあげることができる。

【0018】上記のように油性混合液を水性媒体中に分散させることによって得られた水中油型エマルジョンは、昇温させることによって油性混合液の液滴表面で容易に界面重合反応が生じ、外殻が形成される。本発明の静電荷現像用トナーには、所望により帯電制御剤、定着助剤等の添加剤を含有させてもよい。またシリカ、チタニア、アルミナ等の流動化剤、ポリスチレン微粒子、ポリフッ化ビニリデン微粒子等のクリーニング助剤または、転写助剤を外部添加してもよい。さらに、本発明の静電荷現像用トナーは、1成分系現像剤あるいは2成分系現像剤として用いることができる。

【0019】

【作用】本発明においては、アミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物を用い油性媒体中で表面処理を行った金属レーキ顔料、定着用結着樹脂および第1の反応成分を含有する油性混合液を、第2の反応成分を含む水性媒体中で界面重合させることにより外殻が形成され、トナーが得られる。この場合、金属レーキ顔料が、油性媒体中でアミノ基含有カップリング剤またはポリアミン化合物により、金属レーキ顔料が表面処理されているため、金属レーキ顔料の分散性が良好となり、さらに、界面重合により形成される外殻とアミノ基との相互作用により金属レーキ顔料の水中への移行が抑制される。その結果、得られる着色トナーに長期にわたって良好な帯電性を付与することが可能になる。

【0020】

6

【実施例】以下、実施例を掲げて、本発明をより具体的に説明するが本発明は、これに限定されるものではない。なお、実施例および比較例における「部」は、重量部を意味する。

実施例1

線状ポリエステル樹脂（ T_g : 46℃、 T_m : 80℃、酸価: 27、水酸価: 34.2）2部、ピグメントレッド57.1（プリリアントカーミン6B）2部、ソルスパス24,000（ICIジャパン）0.5部および酢酸エチル20部をサンドミルによって分散処理し、顔料分散液を得た。得られた顔料分散液にN-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン0.5部を添加し、1時間室温で攪拌して、顔料の表面処理を行った。次いで、上記ポリエステル樹脂と同一のポリエステル樹脂30部を添加し、溶解した後、キシレンジイソシアネート3モルとトリメチロールプロパン1モルの付加物（タケネートD-110N、武田薬品工業社製）3部およびメチルシリルトリイソシアネート（オルガチックス310、松本交商社製）0.9部を添加し、溶解して油性混合液を調製した。次いで、カルボキシメチルセルロース（セロゲンSBH、第一薬品工業社製）の2重量%水溶液120部に上記油性混合液を添加し、2分間混合処理して、平均粒径5.0 μ mの水中油型エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンに水300部を添加し、50℃の恒温槽で3時間攪拌しながら、界面重合反応と同時に酢酸エチルの脱溶媒を行った。得られた粒子から遠心分離器により水性相を除去した後、3回洗浄水を加えて分散洗浄処理を行い、その後、凍結乾燥して、平均粒径5~4 μ mのトナー粒子を得た。得られたトナー粒子100部に対して疎水性酸化チタン（T805、日本アエロジル社製）1部を添加し、現像剤を調製した。この現像剤を複写機（A-Color、富士ゼロックス社製）にセットした後、夏および冬環境で複写を行い、得られた複写画像の画像濃度を測定した。その結果、画像濃度には濃度変化は認められず、さらに、夏環境での複写操作において、トナーのクラウドの発生も認められなかった。

【0021】実施例2

実施例1におけるアミノシラン系カップリング剤の代わりに、アミノチタネート系カップリング剤としてイソプロピルトリ（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート0.5部を使用した以外は、実施例1と同様に操作を行い、平均粒径5~4 μ mのトナー粒子を得た。得られたトナー粒子を用い、複写機（A-Color、富士ゼロックス社製）によって実施例1と同様に複写操作を行った。その結果、実施例1におけると同様に、環境差もなく良好な画像を得ることができた。

【0022】実施例3

実施例1において、アミノシラン系カップリング剤の代わりに、アミノアルミニウム系カップリング剤としてア

7

セトアミノプロポキシアルミニウムジイソプロピレート0.5部を使用した以外は、実施例1と同様に操作を行い、平均粒径4~5 μ mのトナー粒子を得た。得られたトナー粒子を用い、複写機(A-Color、富士ゼロックス社製)によって実施例1と同様に複写操作を行った。その結果、実施例1におけると同様に、環境差もなく良好な画像を得ることができた。

【0023】実施例4

実施例1において、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン0.5部の代わりに、p-キシリレンジアミン0.5部を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、平均粒径5~4 μ mのトナー粒子を得た。得られたトナー粒子100部に対して疎水性酸化チタン(T805、日本アエロジル社製)1部を添加し、現像剤を調製した。この現像剤を複写機(A-Color、富士ゼロックス社製)にセットした後、夏および冬環境で複写を行い、得られた複写画像の画像濃度を測定した。その結果、画像濃度には濃度変化は認められず、さらに、夏環境での複写操作において、トナーのクラウドの発生も認められなかった。

【0024】実施例5

実施例1において、N-(β -アミノエチル) γ -アミ

8

ノプロピルトリメトキシシランの代わりに、ジエチレントリアミンを用い、また、金属レーキ化合物としてピグメントイエロー169を使用した以外は、実施例1と同様に操作を行い平均粒径5~4 μ mのトナー粒子を得た。得られたトナー粒子を用い、複写機(A-Color、富士ゼロックス社製)によって実施例1と同様に複写操作を行った。その結果、実施例1におけると同様に、環境差もなく良好な画像を得ることができた。

【0025】比較例

10 実施例1において、アミノシラン系カップリング剤を用いずに同様の方法で操作を行った。しかしながら、粒子がまったく形成できないため、粒子として取り出すことができなかった。

【0026】

20 【発明の効果】本発明は、上記の構成を有するから、得られた静電荷現像用トナーにおいて、金属レーキ顔料がトナー粒子外に飛び出すことが抑制され、その結果、金属レーキ顔料がトナー粒子中で均一に分散されたものになる。したがって、本発明の静電荷現像用トナーは、均一な帯電性を有し、良好な画質の画像を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

G03G 9/09
9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G03G 9/08 361
381
384